

## ⑫ 特許公報(B2)

平5-44762

⑬ Int. Cl.<sup>8</sup>H 01 B 3/12  
C 04 B 35/00  
35/49

識別記号

3 0 2

庁内整理番号

9059-5G  
8924-4G  
7310-4GJ  
S

⑭公告 平成5年(1993)7月7日

発明の数 1 (全7頁)

⑮発明の名称 高誘電率磁器組成物

⑯特 願 昭61-89649

⑰公 開 昭62-254305

⑱出 願 昭61(1986)4月17日

⑲昭62(1987)11月6日

⑳発 明 者 山 下 洋 八 山形県長井市幸町1番1号 マルコン電子株式会社内  
 ㉑発 明 者 稲 垣 勝 実 山形県長井市幸町1番1号 マルコン電子株式会社内  
 ㉒発 明 者 渡 部 武 栄 山形県長井市幸町1番1号 マルコン電子株式会社内  
 ㉓出 願 人 マルコン電子株式会社 山形県長井市幸町1番1号  
 ㉔審 査 官 辻 徹 二

㉕参考文献 特開 昭57-27974(JP, A) 特開 昭62-31905(JP, A)

特公 昭41-13311(JP, B2)

FP03-0235 0040-TP
03 12.2
SEARCH REPORT

㉖特許請求の範囲

1 一般式

 $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  $-y\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-z\text{PbTiO}_3$ で表したとき、それぞれの成分を頂点とする三元 5  
図の

a (x=0.50, y=0.00, z=0.50)

b (x=1.00, y=0.00, z=0.00)

c (x=0.20, y=0.80, z=0.00)

d (x=0.05, y=0.90, z=0.05)

で示される各点を結ぶ線内の組成のPbの一部を  
 1~35mol%のBa及びSrの少なくとも一種で置  
 換したことを特徴とした高誘電率磁器組成物に  
 対して重量比で0.01~1.0重量%の酸化銀 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、酸  
 化パラジウム $\text{PdO}$ 及び酸化白金 $\text{PtO}$ の少なくとも 15  
 一種を含むことを特徴とした高誘電率磁器組成  
 物。

発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は高誘電率磁器組成物に係り、特にPb 20  
 $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ を主体とした誘電率温度係数  
 (T.C.C)が小さく信頼性に優れた高誘電率磁器  
 組成物に関する。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

従来、誘電率が3000を越えるような高誘電率磁 25

器材料としては、チタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ )  
 系材料が主体として用いられている。今日ではこ  
 の材料をもちいて、誘電体厚み20~30 $\mu\text{m}$ 、積層  
 数20~80側の積層セラミックコンデンサ(MLC)  
 が実用化されている。しかしながら、この材料を  
 もちいて積層セラミックコンデンサを作成した場  
 合には種々の問題点が現れてきている。誘電体厚  
 みの薄層化に伴い、誘電体厚みあたりに対する電  
 圧が増加し誘電体のDCバイアス依存性、すなわ  
 ち定格電圧が印加された時の実効容量の大幅な低  
 下がそのひとつである。例えば定格25V、1.0 $\mu\text{F}$   
 のF特性MLOにおいては誘電率を10000、誘電体  
 厚みを25 $\mu\text{m}$ とすると定格電圧の印加時には約70  
 %の容量の低下があら得られる容量は0.3 $\mu\text{F}$ にす  
 ぎない。更に誘電率温度係数(T.C.C)を考慮す  
 ると定格電圧の印加時に最低でも1.0 $\mu\text{F}$ の容量を  
 必要とする回路では3.3 $\mu\text{F}$ 以上のMLCを使用しな  
 くてはならないことになる。

また誘電体厚みの薄層化においてはその大きな  
 結晶粒子径が問題となる。通常の固相反応による  
 $\text{BaTiO}_3$ の結晶粒子系は4~10 $\mu\text{m}$ である。大容量  
 量化をはかるため誘電体厚みを20 $\mu\text{m}$ 以下にする  
 と層間の粒子数が少なくなり耐電圧の低下の原因  
 となる。さらに、チタン酸バリウム系材料の焼成  
 温度は1300~1400℃と高温であり同時焼成される

内部電極材料は必然性にパラジウムPdや白金Ptなどの高温で酸化されない高価な貴金属材料を用いなければならない、コスト高の原因となる。このチタン酸バリウム系材料の問題点を解決すべく鉛を含む複合ペロブスカイト化合物の研究が広く行なわれている。例えば、鉄ニオブ酸鉛 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ を主体としたもの(特開昭57-57204号)、マグネシウムニオブ酸鉛 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ を主体としたもの(特開昭55-5758号)マグネシウムタングステン酸鉛 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ を主体としたもの(特開昭52-21699号)等が知られている。鉄ニオブ酸鉛を主体としたものは結晶粒子径及び絶縁抵抗の焼成温度による変化が大きく、85℃以上における絶縁抵抗の低下が大きく高温での信頼性に問題があるマグネシウムニオブ酸鉛は主体としたものは焼成温度が比較的に高く、ペロブスカイト単一相を得にくいという問題点がある。またマグネシウムタングステン酸鉛を主体としたものは絶縁抵抗が大きいと誘電率が小さく誘電率が大きいと絶縁抵抗が小さいという問題点があった。更にこれ等の材料を用いて作成した積層セラミックコンデンサの耐湿負荷テストの結果はチタン酸バリウムを用いたものと比較すると不十分であつた。

#### 〔発明の目的〕

本発明は以上の点を考慮してなされたもので誘電率が大きく、かつその温度係数が小さく1100℃以下の低温で焼成でき、積層セラミックコンデンサとしたときの耐湿負荷テストに優れた高誘電率磁器組成物を提供することを目的とする。

#### 〔発明の概要〕

本発明は、一般式

$x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - y\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - z\text{PbTiO}_3$ で表したとき、それぞれの成分を頂点とする三元図の

a (x=0.50, y=0.00, z=0.50)

b (x=1.00, y=0.00, z=0.00)

c (x=0.20, y=0.80, z=0.00)

d (x=0.05, y=0.90, z=0.05)

で示される各点を結ぶ線内の組成のPbの一部を1~35mol%のBa及びSrの少なくとも一種で置換したことを特徴とした高誘電率磁器組成物に対して重量比で0.01~1.0重量%の酸化銀 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、酸化パラジウムPdO及び酸化白金PtOの少なくと

も一種を含むことを特徴とした高誘電率磁器組成物である。従来から誘電体材料として各種の複合ペロブスカイト化合物が検討されているが、亜鉛ニオブ酸鉛は磁器としてはペロブスカイト構造を取りにくく、誘電体材料としては適さないと考えられていた(NEC Research & Development No.29 April 1973 p.15~21参照)。本発明者等の研究によれば亜鉛ニオブ酸鉛の鉛の一部をバリウム又はストロンチウムで適量置換することにより磁器で安定なペロブスカイト構造を形成できることが分かった。更にこのような磁器組成物は、非常に高い誘電率及び絶縁抵抗を示し、かつ、その温度特性も極めて良好であることがわかった。更に研究を進めた結果、この亜鉛ニオブ酸鉛にマグネシウムニオブ酸鉛及びチタン酸鉛とを組合せることにより、更に高い誘電率と絶縁抵抗を合せ持つ高誘電率磁器組成物が得られることを見出したのである。この材料に重量比で0.01~1.0重量%の酸化銀 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、酸化パラジウムPdO及び酸化白金PtOの少なくとも一種を含むことにより積層セラミックコンデンサの耐湿負荷テストの結果を大幅に向上できることを見出した。

以下に本発明の組成物の組成範囲について説明する。Me=Ba, Srは上記した一般式のペロブスカイト構造を形成するための必要な元素であり、1mol%以下だと、パイロクロア構造が混在し高い誘電率及び高い絶縁抵抗を示さない。35mol%以上では誘電率が1000程度以下と小さくなつてしまつたり、焼成温度が1100℃以上と高くなつたりしてしまう。よつて、Me成分の置換量は、 $(\text{Pb}_{1-a}\text{Me}_a)$ と表したとき $0.01 \leq a \leq 0.35$ とする。

誘電体材料においては常温における容量を高くするため、誘電率が最大になるキュリー温度が常温付近(0~30℃)にくるようにする。本発明のMe成分は上述したようにペロブスカイト構造を形成するための必須成分であるが、また、本発明磁器組成物のキュリー温度を下げるシフターの働きがある。さらに、絶縁抵抗を著しく増加させ、機械的強度も向上させる。

Me成分によるPbの置換量はキュリー温度等を考慮して適当に選定することが可能であるが、亜鉛ニオブ酸鉛及びチタン酸鉛の多い領域(x>0.5, z>0)では10mol%以上が好ましく、マグネシウムニオブ酸鉛の多い領域(y>0.6, z

<0.05)では1mol%以上で充分その置換の効果を発揮する。

第1図に本発明磁器組成物の組成範囲を示す。線分adの外側では焼成温度が1100℃以上と高くなつてしまい、また絶縁抵抗も低下し高い信頼性を得ることができない。

また線分cdの外側ではキュリー温度がもともと常温付近にあるため、Me成分による置換でキュリー温度が大幅に低温側に移動して、常温における誘電率が大幅に低下してしまう。また、添加物である酸化銀Ag<sub>2</sub>O、酸化パラジウムPdO及び酸化白金PtOの少なくとも一種を0.01重量%から1重量%としたのは0.01重量%未満では積層セラミックコンデンサとしたときの耐湿負荷テストの結果を大幅に向上できる効果がほとんど期待できず1重量%以上では誘電率が大幅に低下するためである。

つぎに、本発明の組成物の製造方法について説明する。出発原料としてPb, Ba, Sr, Zn, Nb, Ti, Mg, Pd, Ptの酸化物もしくは焼成により酸化物になる炭酸塩、しゅう酸塩等の塩類、水酸化物、有機化合物などを所定の割合で秤量し、充分混合した後に仮焼する。この仮焼は700~850℃程度で行う。余り仮焼温が低いと焼結密度が低下し、また、あまり高いとやはり焼結密度が低下し、絶縁抵抗が低下する。

つぎに仮焼物を粉砕し原料粉末を製造する。平均粒径は0.5~2μm程度が好ましく、あまり大きいと焼結密度が低下し、小さいと成型性が低下する。このような原料粉末を用い所望の形状に成型した後、焼成することにより、高誘電率磁器を得る。本発明の組成物を用いることにより焼成は1100℃以下、950~1080℃程度と比較的低温で行うことができる。

積層タイプの素子を製造する場合は、前述の原料粉末にバインダー、溶剤等を加えスラリー化して、グリーンシートを形成し、このグリーンシート上に内部電極を印刷した後、所定の枚数を積層、圧着し焼成することにより製造する。このとき、本発明の誘電体材料は低温で焼成できるため、内部電極材料として例えば銀主体の安価で抵抗率の低い材料を用いることができる。

また、このように低温で焼成が可能であることから、回路基板上等に印刷・焼成する厚膜誘電体

ペーストの材料としても有効である。

このような本発明磁器組成物は、従来まで鉛ベロブスカイト複合化合物の欠点であつた積層セラミックコンデンサとしたときの耐湿負荷テストに優れ、高い絶縁抵抗、低い誘電損失、DCバイアス特性が良好である。またCR値も大きく、特に高温でも充分な値を有し、高温での信頼性に優れている。

T.C.C.の小さいことは本発明の大きな特徴であり、これは、 $K \geq 10000$ のごとく大きな誘電率の場合、特に顕著である。このように誘電率の大きい場合には、(誘電率)/(温度変化率の絶対値)の大きいことが要求される。本発明ではこの点に関しても非常に優れている。

さらに、誘電率バイアス電界依存性も従来のチタン酸鉛系の材料と比較して優れており、誘電率の変化率が4kV/mmでも10%以下程度の材料を得ることもできる。したがって、高圧用の材料として有効である。また誘電損失が小さく、交流用、高周波用としても有効である。

さらに、前述のごとくT.C.C.が小さいため、電歪素子へ応用した場合でも変位量の温度変化の小さい素子を得ることができる。

さらに、焼成時のグレインサイズも1~3μmと均一化されるため耐圧性にも優れている。

以上電気的特性について述べたが、機械的強度も充分に優れたものである。

#### 〔発明の効果〕

以上説明したように本発明によれば、重量比で0.01~1.0重量%の酸化銀Ag<sub>2</sub>O、酸化パラジウムPdO及び酸化白金PtOの少なくとも一種を含むことにより積層セラミックコンデンサとしたときの耐湿負荷テストに優れ、高い絶縁抵抗、低い誘電損失、優れたT.C.C.及びDCバイアス特性が良好である高誘電率磁器組成物を得ることができる。特に、このような各種特性に優れた磁器組成物は低温焼成で得ることができるため、低コストの積層セラミックコンデンサ、積層型セラミック変位発生素子等の積層タイプセラミック素子への応用に適している。

#### 〔発明の実施例〕

以下に本発明の実施例を説明する。

Pb, Ba, Sr, Zn, Nb, Ti, Mg, Ag, Pd, Ptの酸化物などの出発原料をボールミルなどで

7

混合し、700～850℃で仮焼する。ついでこの仮焼体をボールミルなどで粉碎し乾燥の後、バインダーを加え造粒し、プレスして直径17mm、厚さ約2mmの円板状素体を形成した。混合、粉碎用のボールは、不純物の混入を防止するため部分安定化ジルコニアボール等の硬度が大きく、かつ靱性の高いボールを用いることが好ましい。

この素体を空气中980～1080℃、2時間の条件で焼結し、両主面に銀電極を焼付け各特性を測定した。誘電損失、容量は、1KHz、1Vrms、25℃

8

の条件でのデジタルLCRメータによる測定値であり、この値から誘電率を算出した。また、絶縁抵抗は、1000Vの電圧を2分間印加した後、絶縁抵抗計を用いて測定した値から算出した。なお、T.C.Cは、25℃の値を基準とし、-25℃、85℃、での変化率で表した。容量抵抗積は、25℃および125℃での(誘電率)×(絶縁抵抗)×(真空の誘電率)から求めた。絶縁抵抗の測定は、空气中の湿気の影響を除くためシリコンオイル中で行った。その結果を第1表に示す。

第 1 表

試料No	(Pb, --Mea) [(Zn <sub>z</sub> Nb <sub>z</sub> ) × Mg <sub>y</sub> Nb <sub>y</sub> ] y Ti Z D <sub>z</sub>						添加物			誘電率 k	D.F. (%)	CR値 25℃ (ΩF)	CR値 125℃ (ΩF)	誘電率温度係数	
	Me=Ba (mol%)	Me=Sr (mol%)	x (mol%)	y (mol%)	z (mol%)		Ag <sub>2</sub> O (wt%)	PdO (wt%)	PtO (wt%)					-25℃ (%)	+85℃ (%)
実施例 1	0	18	80	1	19		1.0	0	0	4000	0.3	33000	5200	-10	-11
2	24	0	70	0.5	28.5		0.05	0.01	0	6300	0.5	29000	6000	-11	-15
3	27	0	60	2	38		0.5	0	0	8000	0.9	22000	4800	-30	-24
4	5	0	50	50	0		0	0	0.1	10200	0.3	47000	9000	-33	-39
5	7	0	50	40	10		0.1	0.1	0	12800	0.3	39000	4800	-40	-48
6	0	6	50	40	10		0.01	0	0	12000	0.6	30000	5200	-45	-43
7	0	6	50	40	10		0.05	0.01	0	11500	0.5	33000	6300	-44	-41
8	0	6	50	40	10		0.1	0	0.05	11000	0.5	39000	8200	-40	-39
9	0	6	50	40	10		0.5	0.1	0.1	9800	0.3	40000	9900	-38	-36
10	10	0	40	50	10		0.2	0.2	0.2	10800	0.2	38000	4000	-36	-43
11	3	4	40	50	10		0	0.2	0	1000	0.3	36000	5800	-28	-39
12	0	11	30	50	20		0.02	0.02	0.02	11800	0.5	42000	8800	-31	-40
13	0	11	20	60	20		0	1.0	0	10000	0.8	28000	5500	-40	-36
14	0	2	10	85	5		0	0	0.5	16800	0.9	27000	5200	-54	-55
15	1	0	5	90	5		0	0	0.01	14000	2.0	2600	1000	-42	-40
参考例 1	0	18	80	1	19		0	0	0	4900	0.8	27000	4700	-14	-12
2	24	0	70	0.5	28.5		0	0	0	6500	0.7	17000	3300	-10	-19
3	5	0	50	50	0		0	0	0	11000	0.4	34000	6000	-35	-41
4	0	6	50	40	10		0.005	0	0	12000	0.9	22000	3900	-29	-48
5	0	6	50	40	10		0	1.5	0	8600	6.0	4900	110	-45	-40

11

積層セラミックコンデンサは以下の方法で作成した。まず、このような組成を有する仮焼粉にバインダー、有機溶剤を加えてスラリー化した後ドクターブレード型キャスターを用いて45 $\mu$ mのグリーンシートを作成した。このグリーンシート上に70Ag/30Pdの電極ペーストを所定のパターンで印刷し、このような電極パターンを有するシートを20層積層圧着した。その後、所定の形状に切断し、脱脂を行い1040℃2hの条件で焼成を行った。焼結後、外部電極としてAgペーストを焼付け、積層セラミックコンデンサを製造した。第2図は上記の手段によつて得た積層セラミックコンデンサを示すもので、第2表は、第1表に示す実施例4の組成物を用い第2図に示すように構成した積層セラミックコンデンサの電気的特性を示すものである。第2図中1は誘電体、2は内部電極、3は外部電極である。

第 2 表

形状	5.7×5.0×2.0(mm)
一層当りの厚み	30( $\mu$ m)
容量	1.0( $\mu$ F)
誘電損失	0.5(%)
絶縁抵抗	6.0×10 <sup>4</sup> (M $\Omega$ )
容量抵抗積	
(25℃)	60000(M $\Omega$ ・ $\mu$ F)
(125℃)	10000(M $\Omega$ ・ $\mu$ F)
誘電率温度特性	
(-25℃)	-42(%)
(85℃)	-46(%)

第3表に実施例1、2、4および参考例1、3の組成を用いて作成した積層セラミックコンデンサにおける絶縁抵抗( $\Omega$ F)の耐湿負荷テストの結果を示す。

12

第 3 表

実施例	サンプル数	耐湿負荷テストの不良数
実施例 1	100	0
実施例 2	100	0
実施例 4	100	0
参考例 1	100	5
参考例 3	100	6

試験条件は40℃、95%RH、50V印加、2000時間で行った。数量は各ロット100個である。判定は試験後に500 $\Omega$ 以下となったものを不良とした。第3表から明らかであるように、添加物の含まれない材料を用いた積層セラミックコンデンサでは試験後の絶縁抵抗が低下するものが5～6/100個見られるのに対して、本発明による酸化物のAg、Pd、Ptの少なくとも一種を0.01～1wt%含む材料を用いて作成した積層セラミックコンデンサは耐湿負荷テストにおける絶縁抵抗の低下が全く見られない。

このように、本発明による高誘電率磁器組成物は、各種特性に優れており、特に積層セラミックコンデンサ用の材料として有効である。

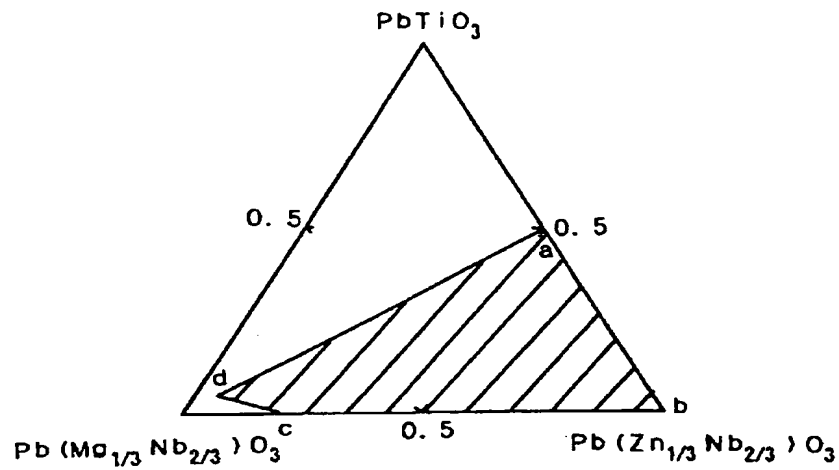
なお、上記説明では添加物であるAg、Pd、Ptを酸化物の形態で添加したが、金属粉末および塩化物、硝酸化物として加えても同等の特性が得られ、これ等の方法も本発明の範囲に含まれることは明らかである。

## 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の組成範囲を示す組成図、第2図は、積層セラミックコンデンサの一部切欠断面斜視図である。

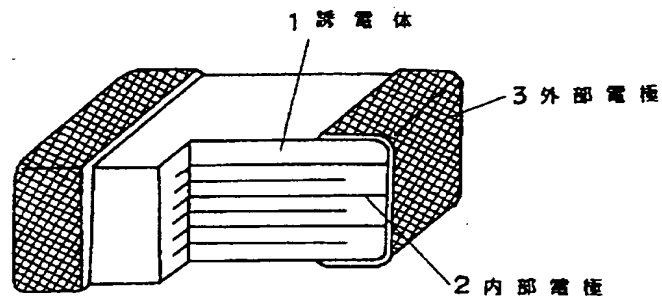
1……誘電体、2……内部電極、3……外部電極。

第1図



本発明の組成範囲を示す組成図

第2図



積層セラミックコンデンサの一部切欠断面斜視図